This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

JP-A-2001-096168

L9 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

AN 2001-477844 [52] WPIDS

DNN N2001-353669

DNC C2001-143379

TI Photocatalyst coating for wall surfaces of buildings, window glass, contains polycondensate of organic polysiloxane and oxide semiconductor photocatalyst which has visible light activity under photoirradiation.

DC A26 A82 D22 E32 G02 J01 J04 L01 L02 P42

PA (KANK-N) KANKYO DEVISE KENKYUSHO YG

CYC 1

PI JP 2001096168 A 20010410 (200152)*

11p <---

ADT JP 2001096168 A JP 1999~275283 19990928

PRAI JP 1999-275283 19990928

AN 2001-477844 [52]

WPIDS

AB JP2001096168 A UPAB: 20010914

NOVELTY - The photocatalyst coating consists of polycondensate of organic polysiloxane compound and a photocatalyst. The photocatalyst is an oxide semiconductor which has oxygen defect by which the photocatalyst is stabilized and has visible light activity under photoirradiation.

USE - For outer wall surface, roof surface and window glass surfaces of buildings, blind, curtain, protection wall of road, inner wall of tunnel, internal equipment surface of vehicle, mirror surface (claimed).

ADVANTAGE – Photocatalytic activity can be provided on various goods. Superior hydrophilicity, fog prevention and dirt resistance are observed.

6

(18) B本国特新 (7 B) (13 全開特許会報 (A)

(11)特許出版公司書号 特別2001—96168 (P2001—96168A)

()

(43)公阳日 平成13年4月10日(2001.4.10) 明和国に扱く (教徒)・ナロー 4D075 4G069 4 J 0 0 2 4G047 41038 (全二页) ZABJ I 未開水 開水項の数20 OL C01G 23/047 8 % C08K 3/22 B 0 5D B01J **新加斯** ZAB C01G 23/047 3/8 3/23 B013 35/02 B05D C08K (51) Int.Q.

最常国内银人 埼玉県入園市小谷田3丁目7番4号 神疾川県梭浜市青葉区梅が丘12~37 年2名) 有限会社職権デバイス研究所 中国士 植物 寿夫 **加原 第一** 597023905 100092635 (71)出國人 (72)発明者 (74)在個人 平成11年9月28日(1999.9.28) **伊西平11-275283** (21)出版部号 (22) 出版日

G4)【焙明の名称】 光色はコーティング及びこのコーティングを有する物品

(57) [要約]

「瞬題」 可視光線も利用可能な紡たな光铯域を含有するするコーティング及びこのコーティングを用いた物品を設供すること。

「解決手段】 有機ポリシロキサン化合物の直縮合物及び光触媒性子からなるコーティングであって、哲配光始媒が安定した酸漿大路を有し、可視光照射下で活性を有する配化的半導体である光暗媒コーティング。このコーティングを基材設面に貯けた物品。

【特許請求の範囲】

[朝末項1] 有機ポリショキサン化台物の皿給合物及び光触媒粒干からなるコーティングであって、前配光樹媒が予定した酸業大路を有し、可視光照射下で活性を有其が安定した酸素ななることを物質とする光射媒コーデ

【酵水項2】 酸化物半導体が二酸化チタンである糖水項1に配験のコーティング。

【請求項3】 二酸化チタンがアナターゼ型またはルチル型である請求項2に配載のコーティング。

「翻水資々」 X級光砲子分光松により毎られるチケンの2・略子に毎回されるピークの回復に対する、チケンと結合している数据の1。略子に毎回されるピークの回復の比(Ols/エ;2)が1、99以下もある語状処とまたは3に記録のコーティング。

【酵味項5】 面鏡比 (O1s/Ti2p) が1.5~1.9~5の箱囲でむる酵水項4に配線のコーティング。 【酵水項6】 面彼比 (O1s/Ti2p) が1週間以上英質的に一定している酵水質2~5のいずれか1項に配線のコーティング。

【朝来項 7】 英空中、77K、 藤原下で図だされた E S において、8 値が 2、003~4 でもちングナルが隠 図され、かつこの8 値が 2、003~4 でもちングナルは真空中、77K において少なくとも 4 2 0 n m ~ 6 0 n n 範囲の弦長の光を照射下で認定した場合、上記中語下で認定された場合よりシグナルの強度が大きい、競技下で認定された場合よりシグナイの強度が大きい、競技関 1~6 のいずれか 1 項に記憶のコーティング。

「脚状斑8】 英空中、77K、暗瓜下で盥だされた g 位が2.003~4 である B S R シグナルの遊戯10と 其 空中、77Kにおいて少なくとも420 n m~600 n n 範囲の改長の光を照射下で盥だした g 値が2.003~4 である B S R シグナルの遊戯11との は 4 にもる酵火 ス に 1 にもる酵火 ス に 1 に もる を は ス し い 1 に もる を は ス し に 1 に もる を は な に に に は か と し い カ イ ソ ン プ

【酵炊<u>類9】 真空中、7.7K、暗馬下で</u>適信されたES Rにおいて、8 値が1.96を示すT:1³7に路頭される シグナレが実質的に疑惑されない、路状点1~8のいす れか1 風に配験のコーケィング。

[請求項10] 真空中、77K、暗扇下で図近された日SKにおいて、8位が1.96を示すTi34に結底されるシグナルを右する、競求項1~8のいずれか1項に配録のコーティング。

「静坎頂」1.1】 酸化物半導体が酸化パンコウム、酸化 ジルコニウム、チタン酸ストロンテウム、酸化チタン・ 酸化ジルコニウム複合酸化物または酸化溶解・酸化チタン が複合酸化物である間米項1に配線のコーティング。 「糖水項12.1」 可視光照射下での活性が、酸化活性または適元活性である請米項1~11のいずれが1項に指 たは遠元活性である請米項1~11のいずれが1項に配

「群水項13】 有機ポリシロキサン化合物が、有機注 ・化合物の加水分解物である諸状項1~12のいずれか、 20

ていない。

1 母に記録のコーケィング。

「開来項」4】 有機链報代合物がアルキル基及びアルコキン基を着する開来項」3に配線のコーティング。 「開来項」5] コロイド状酸化物をさらに含有する解求項1~14のいずれか!項に配線のコーティング。 「開来項」6] コロイド状酸化物がコーティング。 「開来項」6] コロイド状酸化物がコロイド状シリカである耐水質16に配像のコーティング。

(請求項17] 政が約をさらに省分する除求項1~16のいずれか1項に配債のコーティング。[請求項18] 政権対がセオライトまたは活性拠であ

る群状項17に記録のコーティング。 【群状項19】 - 開状項1~18のいずれか1項に記憶 のコーティングを基材投面に限けたことを特徴とする句 B 「開水項20」 基材が斡旋物の分壁面、磁相が固思上面、窓ガラス外面者しくは窓ガラス内面、耐磨の壁面、保面者しくは天井面、プラインド、カーデン、道路の防壁壁、トンネルの内壁、服明灯の外面岩しくは反対面、 再両の内装面、ミラー面、窓ガラス外面者しくは窓ガラス内面である静水項19に配砂の始品。

[発明の詳細な説明] [0001]

「発明が属する技術分野」本発明は、可視光悟性を有する光触媒を含有するコーティング及びこのコーティングを形にのコーティングを形にのコーティングを用いた物品に関する。

[0000]

【従来の技術及び発明が解決しようとする原因】 光蛇旗を用いて限具や殷園を行うことは恒々検討され、裏用化されているものもある。例えば、WO94/11092号には直内所関下における光蛇域による空気心理方法が明示されている。また特別平7-102878年には、光始媒を用いた原内陰梁の防止方法が開示されている。状力の場合も、二酸化チタン等の酸化物半導体を光路線として用いるも、二酸化チタン等の酸化物半導体を光度線として用いるものの形と、一部化が多数が必要である。

[0003]ところが、耐起光源となる太陽光や人工光には、紫外線以外に可観光線も含まれている。しかし、上記二酸化チタン等の酸化物半等体からなる光極線では、可視光線は利用されておらず、エネルギー安核物等。という環点からは、非常に非効率的であった。二酸化テタンにクロム等の金属イオンをイオンは入法により注入することにより可視光質域でも光色媒体性が得られることは知られているが、方性が大がかりであり、実用化にとは知られているが、方性が大がかりであり、実用化に

[0004]ところで、二畝化テクンにプラズマCVD法によりTiCコーティングをすることで、紫外線による始にお留信を向上させることができることが留告されている(特別平9-87867号公銭)。しかし、TiCコーデ・ングによって可視光線による光粒媒活性が得られ、。 記録され

8

à

【0005】また、光色媒を採用するためには、組々の基板に酸化チタンを含有する酸膜を形成する必要がある。酸化チタンを含有する酸膜としては、例えば、時間平8-16434号公館、特別平8-67835号公館、特別平8-15308号公館、特別平10-66830号公館、特別第2756474号は正穏のものを挙げることができる。しかるに、いずれの強度も使用している酸化をクナが可視光線による光色媒体性を有するものではないため、十分な性値が得られなかったのが表現である。

[0006] そこで本籍明の目的は、可想光線も利用可 部な新たな光触媒を含有するするコーティングを機供す ることにある。さらに本発明の目的は、上記コーティング グを用いた物品を提供することにある。 [0007] 「瞬題を解決するための手段」本発明は、有機がリンロキサン化合物の瓜給合物及び光始媒粒子からなるコーティングでもって、前記光始媒が安定した酸素へ始を有し、可能光照射下で活性を有する酸化物半端体であることを特徴とする光粒媒コーティングに関する。酸化物半導体としては、一酸化チタンを切めとして、酸化ショーの人、酸化ジルコーウム、サタン酸ストロンテウム、酸化チタン一酸化ジルコーウムで含む酸化物及び酸化基素しては、例えば、カスピ、アナターセ型三酸化チタンであって安定した酸素な場のことができる。上記光性を有する施媒を挙げることができる。

【0008】また、本発明は、上記本語明のコーティングを基材姿面に設けたことを特徴とする物品に関する。 【0009】

[0010] 代表的な酸化物半導体であるアナターゼ型二酸化チタンの場合、上配光的模は、可視光照射下で活性を有する的媒プナターゼ型二酸化チタンであって安定した酸菜太路を有するものである。また、酸化物半導体が二酸化チタンである場合、上配光始媒は、X線回折(XRD)により得られる回折パターン中にアナターゼ型二酸化チタン以外のパター、「製的に有さない二酸化チタンからなるものである。」、及びX線回折(XR

D)により得られる回折パターン中にアナターセ型二酸化チタン及びルチル型二酸化チタンの両方のパターンを有する、アナターセ型二酸化チタンとルチル型二酸化チタンとが協在する二酸化チタンとがらなるもの下あるにとができる。

【のの11】以下、酸化物半等体がアナターゼ型二酸化チタンの場合について説明する。本発明で用いる光極域であるアナターゼ型二酸化チタンの酸素欠陥の程度は、X級光電子分光法により得られるチタンの2p電子に帰

属されるピークの面積に対する、チタンと結合している 欧森の1s電子に帰属されるピークの面積の比 (○1s **欠陥の安定性は、本発明の抽媒が、例えば、酸素欠陥を** 育するアナターゼ型二酸化チタンである場合、大気中に じることは知られているが、水衆ガス遺元により得られ る酸素欠損は極めて不安定で、空気中では、短時間に消 /Ti2p) により特定でき、例えば1. 99以下であ 酸化チタンを水穀ガスにより還元すると、酸紫欠陥が生 **馅は極めて安定であり、実験結果によれば、大気中に放 殴しても少なくとも半年は安定である。また、この触媒** 5~1.95の範囲である。また、酸化物半導体の酸素 失する。しかし、本発明で用いる光触媒が有する酸素欠 を光触媒反応に使用しても、上記酸寮欠陥が短期間に消 失することはなく、触媒として安定的に使用することが る。より好ましい面積比 (O1s/Ti2p) は、1. 故屋しても、例えば、上配面積比 (O1s/Ti2p) 61週間以上実質的に一定していることを意味する。

[0012] 二酸化チタンのバンドギャップは、アナターゼ型が3.2eV、ルチル型が3.0eVであり、いずむ条件におっち、本発明で使用する発発によってのみ活性化されるが、本発明で使用する光始媒は、二酸化チタンの待つ紫外線下における光倍性に加えて可視光のみによっても光活性に包屋氏は一般大路を出る場合では、カイト光間対下における活性とが、イの0n以上の光をカットしたプラックライト光照対下における活性とかが、通常20以上であら、さらに、本発明の光性媒の可視光照対下での活性は、ケなくとも5はあり、通常20以上である。さらに、本発明の光性媒の可視光照対下での活性は、アナターゼ型二酸化チタンの場合、アナターゼ型二酸化チタンが本来有する酸化活性または適元活性である。

[0013]また、本発明で用いる光触媒の可視光照射下での活性とは、少なくとも400~600nmの可視光照射下でNO×酸化活性を有することを意味する。従来のアナターゼ型酸化チタンは、上記パンドギャップを有するため、400mm付近の可視光線に対しては、ある程度の活性を有する。しかし、500mmを超える600mm付近までの設長域の可視光線に対して出始媒活性を示す格様にたまでに知られていない。例えば、水性を示す格様によれまでに知られていない。例えば、水

第プラズマ処理方法または希ガス類元案プラズマ処理方法で得られる上記光触媒は、波長360nmの光を照射した時に得られるいの、酸化活性(NO除去活性)を100とすると、波長460nmの光を照射した時に得られるNO、酸化活性(NO除去活性)は、少なくとも30以上である。また、波長560nmの光を照射した時に得られるかの、を繋化活性(NO除去活性)は、少なくとも5であり、多葉しくは10以上であり、最も毎ましたは10以上であり、最ものましたは15以上である。また、20以上であり、現ものましたは15以上である。また、20以上であり、現ものまましては15以上である。

【0014】光始媒の否性が高いと自われている石原産業(株)製のアナターセ型酸化チタンにおいては、遊投360nmの光を服射した時に得られるNO×酸化活性(NO除去活性)を100とすると、遊投460nmの光を開射した時に得られるNO×酸化活性(NO除去活性)はほぼ0であり、遊投560nmの光については全く活性を示さない。尚、上配NO×酸化活性(NO除去活性、は原たして300wキセノンランプを用い、日本分光型照射装置により半値幅20nmの単色光を用いた。例えば、遊投360nm、460nm及び560nmの光は、かかる。

[0015] このような、600nm付近までの彼曼城 **寮欠陥に帰属されるシグナルであることは、これまでも** おいて少なくとも420nm~600nm範囲の波及の 光を照射下で翻定した場合、上配暗黒下で測定された場 る。上記条件下におけるESRにおいて剖定される、8 値が2. 003~4であるシグナルは、敵化チタンの酸 知られている。しかるに、上記シグナルが、420nm 上記時黒下で測定された場合より強度が大きくなる場合 2.003~4であるシグナルが観測され、かつこの8 値が2.003~4でもるシグナルは真空中、17Kに に、可観光活性の優れた光勉媒となることはこれまでに ~600 n 田範囲の被長の光を照針下で測定した場合、 の可視光線に対して光袖媒活性を示す勉媒は、例えば、 安定な酸素欠陥を有する酸化チタンであって、真空中、 77K、暗黒下で適定されたESRにおいて、g値が 合よりシグナルの強度が大きいものであることが出来 哲られていない。

[0016] 英空中、77K、暗扇下で認定された8値が2.003~4であるESRングナルの強度10と其空中、77Kにおいて少なくとも420nm~600m n範囲の液長の光を照射下で認定した8値が2.003~4であるESRンゲナルの対策11との比率(11/10) は1を超えることが好ました。より好ましくは、比較 に1/10) は1.3以上であり、さらに好ましくは1.5以下である。さらに、上間に加えて、真空中、77K・暗扇下で認定されたESRにおいて、8値が1.96をデすTi3+に締風されるシグナルが実質的に概認されない物であることが、可視光活性に優れた光触媒であると

いう観点からは好ましい。

[0017] 個し、用途によっては、真空中、77K、 ・ 中国にで窓位されたESRにおいて、8点が1、96を ボサエ 13*に希望されるングナルが窓回される、T 13* を実質的に含有する光密媒を用いることが好ましい場合 もある。T 13*を契質的に含有する光密媒は、T 13*に ・ 海域されるシグナルが実質的に認定されない光密媒に へて、「可視光音性は劣るが、防鍵効果等に伝わるといっ 概点からは好ましい。 [0018] 酸化物半導体が二酸化チタン以外の酸化物 半導体である場合も同様であり、第外線下における光石 性に加えて可視光のみによっても光石性化され、可視光 による光石性化の環ばは、酸素大路重等により変化す る、整料の使用する光色媒の可視光照射下での活性 である。さらに上記光地媒の可視光照射下での活性 である。さらに上記光地媒の可視光照射下での活性 である。さらに上記光地媒の可視光照射下での活性 である。さらに上記光地媒の可視光照射下での活性 にある。さらに上記光地媒の可視光照射下での活性 にある。さらに上記光地媒の可視光照射下での活性は 無機物及は有機物の分解活性であるか、製造活性でも 無機物及は有機物の分解活性であるか、製造活性でも €

)

ガスを導入することでもガス酸元数プラズやを混集され、このプラズやに酸化物半導体を所定的関暴略することで行うことができる。名ガス類元券としては、倒えば、つリウム、ネメン、ブルゴン、クリプトン、キセン、、ラドンを挙げることができるが、入手が密思であるという観点からはヘリウム、ネオン、アルゴン等であることが発生した。

[0022]上記簿圧技協は、例えば10トール以下かあることができ、2トール以下であることもできる。電路放の出力は、処理する酸化的半球体の狙やプラズマの発生状態を考慮して適宜決定できる。水雅ガスあるいは名女外の場入場に、減圧状態をプラズマの第生状態を地底して適宜決定できる。また、酸化物半導体の水雅ブラズマへ生たは番ガス類に減力ラズマへの暴露時間に、酸化物半導体に導入される酸素が配け、酸化物半導体に導入される酸素が配け、酸化物・

[0023] 砂化物半導体から光触媒を製造する方法は、プラズや処理系内への大気の侵入が異質的にない状態で行うことが好ましく、プラズや処理系内への大気の侵入が疑問にない状態とは、密閉された系の真空度が1 トール変化するのに少なくとも10分を買する状態を着味する。大気の侵入が少ない程、酸化物半導体への監禁欠陥の導入は容易になる。

[0025] 敬化的半導体から光的媒は、敬化物半導体の数面の少なくとも一部に、希ガス類に独イオンをイオン性入する方法によっても製造することができる。イオン性入社は、半導体組織で使用されている方法及じ装置を用いて行うことができる。尚、イオン社入の条件は、相入すくを布ガス類に対イオンの重及び敬化的半導体の電類等により適宜次定できる。尚、希ガス類元券としては、母人は、ヘリケム、ネオン、アルゴン、クリプトは、ファイン、ファンを挙げることができるが、入手がおよった。本オン、アルゴン等のであることが分ました。以上が、ネオン、アルゴン等のもることが分ました。本オン、アルゴンをあるとが始媒は、酸化物半導体から光始媒は、酸化物半導体から光始媒は、酸化物半導体から光始媒は、酸化物半導体から光始媒は、酸化物半等体から光始媒は、酸化物半導体から光的媒は、酸化物や半等をからない。

物学等体から光始媒は、配化物半導体の設面にX線またはUV b以下の数長の紫外線を開射することでも存製することができる。

型下、加熱する方法によっても製造することができる。 倒えば、二酸化チダンを高質空下で、加熱処理すること、または高減空下で、加熱水嫌竭元することにより、 酸薬な路が形成され、可能が吸収を起こすことにより、 でいる。しかるに、これら酸薬欠陥を有する二酸化チダ バいる。しかるに、これら酸薬欠陥を有する二酸化チダ パでいない。上配製法は、有する性状であることは知られていない。上配製法は、有する性状であっては加 チダンを1トール以下の真空下、400℃以上に加熱する方法であることができる。処理時間は、真空度及び間 度により適宜決定できるが、1トールの翼空下、400 でての処理では30分~1時間であることができる。

(1027) 間がのようにする「こう」にいている。 水線プラスマや治ソ型に対プラインを心間したものかる。 水線プラスマや治ソ型に対プラインを印したものかるいはイオンは入したものは、安定した酸茶が命を有しる 可能光照針下で活性を有する極謀となるが、ルチル型に 酸化ラン、酸化ジルコーウム、酸化ハウコーム、チタン酸ストロンチウム等も、実施例に示すように、水袋プラスマや相対の高いがはイオンは、 することで、可視光照射下で活性を有する軽葉となる。 がパンルコーウムは、半導体ではあるが、パギ・サブ・ボストで、、カ月・カムは、大型体ではあるが、は、 がにいた。ところが、上間型治方法により水泉ブラズマや布対ス販元素グラズマや組あるが、パギャナガタイン。 や布ガス販元素グラズマが埋むるが、パギ・サブ・カイで、。ところが、上間型治方法により水海ブラズマがあれていて。ところが、上間型治方法により水海ブラズマや布ガス販売を有する軽減となることが判明 【0028】水森ブラズややもガス類元珠ブラズや処理あるいはイオン住入した酸化ジルコニウムは、ESCAによる数面的の右根、、衛動の設化ジルコニウムと酸酸な始めの生成が関射では光極媒としての超路はあるが、 774で、2万世間が一ている機能として使用された実額に存せが、こかし、上西型電力性により水泉ブラズやや者ガス類元泉ガラズやあるいはイオンだ入処理すると、可観光照射下でも活性を有する経媒となることが判別した。酸化ハウコニムやチダン酸ストロンチウムも、従来

た。酸化ハウフニムやチタン酸ストロンチウムも、従来は可観光照射下での活性は知られていないが、安定な酸類欠陥を有する勉強では、可視光照射下での活性が顕弱された。

[0029]本発明のコーティングに使用する有機がリシロキサン化合物の重結合物について以下に脱明する。有機がリシロキサン化合物は、有機理解化合物の加水分解物として公知の物質であり、例えば、特別平8-164344分級、特別第10-668304公銀、特許第275474号を18424分類がである。有機正対してもサン化合物は、有機理解化合物を加水分解的であるが、有機理解化合物としては、アルキル基及びアルコキシ基を有するものを挙げることができる。

10030] アルキル基及びアルコキシ基を有する有機

珪薬化合物を加水分解物も公知であり、例えばス゚゚ロの 24-nで表される有機建棄化合物を加水分解することに より得られる。12 反び24; それぞれ、例えば、炭藻数 1~8の低級フルキル基であることができ、得られるコー イングの関連度を考慮することができ、得られるコー アルキル基、好主しくはメチル基であることが適当である。上記立中のnは、0~2の整数であり、具体的には、 少なくともnが1.及び2の有機注薬化合物の適合物の加 水分解物(3次元深級物)を用いることが原始度等を考慮 すると適当である。

[0031] 上記有機珪素化合物としては、例えば、メ メチルトリインプロポキシシラン、メチルトリェーブト キシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリプロ トリェーブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エ ムシラン: エチルトリメトキシシラン、 エチルトリエト **ホシシシン、 Hヂケトコインプロぶキシシレン、 Hヂケ** ン、ロープロピルトリエトキシンテン、ロープロピルト リインプロボキシシアン、ロープロピルトリェーブトキ ン、ローくキツグトリHトキツツシン、ローくキツグト リインプロポキツション、ローヘキツルトリェーブトキ ソプロポキシシラン、ローオクタデシルトリנープトキ テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメト **キツジHトキツツシン・ジメチルジメトキツシラン、ジ** ヤケトリンロムシャン:ロープロのケトリメトキシシャ シシアン、nープロピルトリクロルシテン、nープロピ ローゲシルトリエトキシシテン、ローデシルトリインブ タデシルトリエトギシシラン、ローオクタデシルトリイ メチルジエトキシシラン、シーグリシドキシプロピルメ チトンメトキンシャン、 ゝーグリシドキシブロアろメチ **ルジエトキシシシン、シーグリシドキシプロピルトリメ** トキシシラン、ァーグリシドキシプロピルトリエトキシ シラン、ケーグリシドキシプロピルトリインプロポキシ シラン、ァーグリシドキシプロピルトリェーブトキシシ テルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 シシシン、ローヘキシルトリクロルシラン、ローヘキシ ロボキシシシン、ローゲシケトリェーントキッシンン、 nーデシルトリクロルシテン、nーデシルトリプロムシ ラン:nーオクタデシルトリメトキシシラン、nーオク シシラン、nーオクタデシルトリクロルシラン、nーオ クタデシルトリプロムシラン、テトラメトキシシラン、 ルトリプロムシテン:ローデシルトリメトキシシテン、 ルトリプロムシラン・ローヘキシルトリメトキシシラ

ラン等を挙げることができる。 (0032]コーティングの良好な優度と平滑性を確保するためには、3次元梁極型シロキサンを10キル%以上含有させるのが好ましく、金重を3次元梁極型シロキサンとすることもできる。更に、良好な優度と平治性を確保しながら強度の充分な可強性を超供するためには、2元深権型シロキサンを60キル%以下含有させるのが好ましい。尚、シロキサン結合を有する有機ポリシロキサましい。尚、シロキサン結合を有する有機ポリシロキサ

ン化台物に替えて、シラザン結合を有するオルガノポリシラザン化合物を使用することも可能である。

【0033】本発明のコーティングは、上配有機珪操化 哈物の拉木分解物である有数ポリツロキサン化合物及び 光触媒活性を考慮すると、上記範囲は、30:70~30:70の 光勉媒粉末を固合し、敛膜とした役、加熱して有機ポリ とで得ることができる。重縮合のための加帆条件は、有 明のコーティングにおいて、有機がリツロキサン化合物 の国稲合物と酸化物半導体粒子との宜量比は、例えば5: 96~96:5の結組とすることができる。 但し、 録の当既や 低囲であることが適当である。また、強男なコーティン グの場合には、遊明性を得やすいという観点から、酸化 ば、有機ポリシロキサン化合物の重縮合物と酸化物半導 ツロキサン行合物を少なくとも部分的に回路合させるこ ことが適当である。本発明のコーティングの厚みは特に また、風貌水性のコーティングの場合には、上記範囲程 **概ポリシロキサン化合物の齟齬や包有点、さらにはコー** き、例えば60~250℃の処阻とすることができる。本弼 体粒子との低位比は、例えば50:50~95:5の低間とする 例えば、5~20μmの範囲とすることが適当であり、 即限はなく、角い光触媒括柱を得るという観点からは、 段厚は必要なく、例えば、0.01~5μmの範囲とするこ ティングを拡す基体の耐限性等を考慮して適宜決定で 物半導体粒子の面面比は小さいことが好ましく、例え

「0034)本務期のコーティングは、上記成分以外に、コイイ状数化物をさらに合有させることができる。コロイド状数化物としてはコロイド状シリカを挙げことができる。コロイド状数化物は、微粒子であることからコーティングの数面関を高め(多孔柱にする)、北路域でもる数化物半導体粒子と被反応的との接触原度をあることができる。本務網のコーティングは、さら下級が数をもにに合有することもできる。吸着剤としては、砂点は、セオライト及び活性数を挙げることができるが、これらに限定されるのかけない。コーティングに吸着剤を含着させることが、コーティングに吸着剤を含着させることが、コーティングに収益剤を含まることが、コーティングに収益剤を含まることができる。

[0035] 本発明は、上記本形房のコーティングを超付接面に設けたことを体数とする他品に関する。 毎村としては、倒えば、路路物の外盤面、銀供外面最上面、窓ガラス外面帯しくは窓ガラスや面、明整の財産、保面型、トンネルの内壁、照明灯の外面帯しくは反対面、第一回の内装面、ミラー面、窓ガラス外面部しくは窓ガラス内面であることができる。

[0036]本路명のコーティングは、有徳ボリシロキサン化合街の田舘合物と酸塩大路を有さない酸化物半環体粒子からなる既全形成し、この膜の製面を一部配のように未繋プラズ々処理等のプラズ々処理。 イギン社入することで、コーティングに合まれる歌いの半端体を入することで、コーティングに合まれる歌いの半端体を

9

安定な酸素欠値を有する光色版とすることで、本務明のコーティング及び始品を得ることもできる。 基材がガラスやレンズや低のように説明対すからなる場合には、光の干渉によるコーティングの現色を防止するという観点から、コーティングの関原120.24m以下とすることが発生しい。コーティングが輝ければ弾いほど基材の道明度を確保することができる。更に、関厚を積くすればコーティングの関摩性性も一般には向上する。

[0037] 本語明のコーティングは、可観光を含む光 照射下で、被分解物を含有する媒体を控制させると、前 配被分解物を分解させることができる。被分解物は、無 他化合物、有能化合物、回路和配及び微生物菌体からな る群から顕红れる少なくとも1額の物質であることができる。また、媒体は、例えば、水や空気であることができる。また、より具体的には、現臭や有害的質(例えば、破 種(の中やホルマリン)等を含有する姿成、有態物(例え 低、原油や石油製品を含む行為、等である。よら に、可観光をむかけ、基礎、等または人工光線である に、可観光をむかはない。可能光を含む光を供給できるものであればよく、例えば、蛍光のさる。 に、可観光を含む光は、変数のが に、可観光を含む光は、は光が、自然が、自然が、いロ ゲンテンプからの光線であることができる。

[0038] 本部明によれば、本部明のコーティングまたはも品からなる光始媒コニットと、本語明のコーティングに可視光を含む光を照射するための光波とからなる、光始媒装配を投供することができる。光始媒コニットは、例えば、必気消や毎用のフィルターであることができる。また、可視光を含む光を照射するための光源は、例えば、始光ば、出光灯、白彩紅は、白彩紅はたけてログンランプであることができる。また、可視光を含む光を照射するための光源は、

[0039] 少なくとも可視光線を含む光を照射した本 発明のコーティング(物品)に被分解物を含む空気を被 始させることで、空気が悪臭の原因物質を含む空気であ る場合、触媒との接触により空気中に含まれる悪臭の原 る。また、空気が細菌を含む空気である場合、触媒との 接触により空気中に含まれる細菌の少なくとも一部を死 破させることができる。空気が悪臭及び細菌を含む場合 因物質を分解し、悪臭を低減または除去することができ [0040] 本発明のコーティングを用いることで、少 させることで、水が有機物を含有する場合、触集との接 なくとも可視光線を含む光を服射した本発明の光触媒ま たは光矩棋ユニット(物品)に被分解物を含む水を接触 **触により、水中の有機物を分解することができる。水が** 田園を含有する場合、炮媒との接触により、水中の細菌 を死跡させることができる。水が有機物及び細菌を含む には、上配作用が並行して得られることは勿論である。

[0041] 本語明のコーティングは、上記のように物質を分解するのみならず、超鏡だったがま。 本語明のコーティングに光照射するとコーディングに光照射するとコー

場合には、上配作用が並行して得られることは勿論であ

度に観水化される。一度、高度に観水化されると、基材を暗所に保持しても、装面の観水性はある程度特徴する。時間の毎週に件い装面水酸基に汚染物質が吸着され、表面が次数に超線水性は高位する。本部領のコーティングを投加に超線水化するためには、安定な磁域へ始をすする。本部領のコーティングを投加に対象が化するためには、安定な磁域へ始を指する。本部領のコーティングを保護に、大工が高により、大ギャップエネルギーが高いエネルギの放長をもった任敵の光源(本数明の場合、可視光を含む大路が多利所により、対象域を光面起することができる。国外や在間には、生化がの上が超ばた光の起することができる。国外でき、例えば、蛍光がや白熱がによっても容易に超水化することができる。国ができ、例えば、蛍光がや白熱がによっても容易に破水化することができる。本部領のコーティングの海面が一旦超級水化された後には、比較的核部のコープイングの海面が一旦超級水化された後には、は彼的核語な光によって超過水性を維持し、或いは、回復させることができる。

フンズ、過度用フンメのけ心なフンズ・アリズム:強物 始、潜水艇、雪上車、ロープウェーのゴンドラ、遊園地 一、裕富用又は晩面所用鏡、歯科用齿鏡、道路鏡のよう な戯:眼鏡フンメ、光学フンメ、写真描フンメ、内部鏡 キーアグ、メートバイ、ロープウェーのゴンドラ、協図 地のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の風防ガラス;防 車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水鋸、雪上車、メノー 段用又はスポーツ用ゴグル又はマスク(潜水用マスクを 合む)のツーケド:ヘケメットのツーケド:や球食品球 列ケースのガラス; 計測機器のカバーガラスを含む。本 **勉媒を光励起することにより、コーティングの装面を超** 親水化すると、空気中の湿分や湯気が結路しても、磁箱 水に個々の水液を形成することなく一様な水板になるの で、殺面には光散乱性の曇りは発生しない。同様に、窓 発明のコーティングを備えた透明部材に光を照射して光 ガラスや車両用バックミラーや車両用風防ガラスや眼鏡 フンメやヘケメットのツーケドが路頭や木つがきを浴び より、南度の視界と可視性を确保することができ、車両 や交通の安全性を保証し、粗々の作業や活動の閻宰を向 ても、安面に付着した水道は速やかに一様な水域に広が るので、軽散した目障りな水滴が形成されない。 これに とができる。例えば基材としては、車両用バックミラ や監視塔の窓ガラス:自動車、鉄道車両、航空機、船 のゴンドラ、宇宙船のような乗り物の窓ガラス:自動 上させることができる。

[0043] 本発明のコーティングは、基材の表面を超 概水化することにより、基材の表面を降雨により自己等 化(セルフクリーニング)することができる。基材は、 倒えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスキック ス、木、モンナント、コンクリート、それらの組みを わせ、それらの類層体、又はその他の材料で形成された 健他の分数、密枠、精強即材、窓ガラス・自動車、鉄道 単面、航空機、船舶のような果り他の外装および塗装・ 機械装配や物品の外装、筋型のイ土はよび塗装・交通機 職、各種表示装置、広告塔の外装および塗装を含む。基

対の表面は本発明のコーティングにより被蔑される。始 物や菌外に配置された機械装置や物品は、日中は太脳光 にさらされるので、光色媒性コーティングの装面は高度 に観水化される。さらに、表面は時が降雨にさらされ る。超観水化された表面が降雨を受ける部度、基材の装 面に付着した採題や汚染物質は雨滴により洗い流され、 表面は自己浄化される。

[0044]光始媒性コーティングの表面は水との被胎角が10°以下、毎に大ち・以下、毎に約0°になる程度に高度に表現に表現からので、粉単性の分を多く合む部様の表現ができたく、私土気物のような精緻質の減や類別に表面が、流される。こうして、基材の表面に自然の作用により高度に自己や化され、潜やに維やされる。例えば、高層とトのガラスは合在鉄は不要になるが、大幅に名くことができる。

[0045] 本発明のコーティングを、雄物や窓ガラス や機械装置や物品の表面に取け、装面を高度に観水化す うな汚染物を同伴する雨水が流下するときに、汚染物が **牧面に付给するのを阻止する。 なって、哲述した降雨に** 人的に高度に清浄に維持される。また、金属、セラミッ る。超親水化された数面は、大気中に砕遊する媒題のよ よる自己浄化作用と相俟って、壁物などの表面はほぼ恒 クス、ガラス、プラスチックス、木、石、セメント、コ ンクリート、それらの組み合わせ、又はそれらの積層体 で形成された装置又は物品(例えば、建物の外装、建物 照明器具、台所用品、食器、流し、関理レンジ、キッチ ンフード、梭気扇)の炎面に本発明のコーティングを設 けることもできる。油や脂肪で汚れたこれらの物品を水 容易に除去される。例えば、油や脂肪で汚れた食器を洗 に没使し、水で簡らし、又は水で溜ぐと、油汚れは超蜺 の内装材、窓ガラス、住宅股偏、便器、裕格、洗面台、 水化された光勉媒性コーティングの装面から釈放され、 ることにより、数面が汚れるのを防止することもでき 剤を使用することなく洗浄することができる。

[0046]本発明のコーティングを光回起して按固を超数水化すると、基材の接面に付着した値分磁箱水又は水道は接面に広がり、一様な水膜を形成する。この方法を倒えば終立機器の放照フィンに適用すると、熱交換媒体の通路が磁焰水によって目話まりするのを防止し、熱交換効率を増加させることができる。或いは、この方法を鏡、レンズ、窓ガラス、図防ガラス、舗数に適用すれば、水槽れ後の発面の乾燥を促迫することができる。

. [安施例] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に設 別する。

中华例1

アナターゼ型二酸化チタン粉末 (石原産業 (株) 製ST-01) 108を3500m1の石英製反応管に収容した。 の石英製反応管にRFプラズや発生装置を装着し、反応 J系内を真空ポンプで排気した後、500Wの電磁波

2

(13, 56GHz)を反応管内のアナターセ型三酸化チケン粉末に開対し、プラズマを選生させた。そして、H2ガス (組重を30m1/分)を承内の圧力が約1トールとなるように導入した。反応管内のアナターゼ型二酸化チメン粉末を破掉しなが530分間処理した。尚、ニクロム級による抵抗加熱により石炭管整を400℃に加熱し、その塩度を反応期間中維持した。なお、プラズマを超来は、ガスを導入せず、かつボンブでの静気も断絶した。核臨では臨り延期、

・を取した。 【0048】 得られたアナターセ型二酸化チタン粉末を X線光電子分光法(XPS)により、チタンの2p電子 に帰属されるピーク(458.8 ev(Ti2p3/ 2)及び464.6 ev(Ti2p1/2)の面段とチ

(531. 7eV (Ols) の面倒とを求めた。 得られ 2) 及び464、6eV (Ti2p1/2)の面殻とチ 尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末 また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同 タンと結合している酸素の1。電子に帰属されるピーク **数に盥炉した面積比 (01s/Ti2p) も、1.91** s/Ti2p)にも変化はなかった。また、上配プラメ た結果、プラズマ処理の前及び役で、アナターゼ型二酸 処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを額 **所した。 題節は、其釣中(0. 1 Torr)、 1 7 Kや** 光で強度が強くなる8値2.003~4にシグナルが領 であった。さらに、この既然の1カ月後の面積比(01 ▽ 必里町の飲料及び必要数の飲料をX級回が試験に付い 化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ 行った。その結果、容略倒1の勉強(プラメを処理した アナターゼ型二酸化チタン)は、420mm以上の可視 図された。 さらに、このかつこのゲークは、冥悸を1週 いた。また、毎年例1の勉媒は、8値が1.98にシグ **木面樹花 (01s/Ti2p) は、1.91でおった。** 間大気中に放置した後、再度測定した際にも維持されて ナルを示すTi3+に帰属されるシグナルは観測されなか の固控形 (O1s/Ti2p) は、2.00でもった。

[0049] 東施例1

母母倒1 で待られた光色媒を台右する本部的ローティングによるインプロペノールの分解効果を以下に役割した。 尚、以下の実施側において、「留」および「%」は毎記しない取り自由益都による。 ペインダーとしてブリュキンシラン系ペインダー(オキツモ (林) 襲) を用いた。このペインダーは、メチャトリメトキシンラン100回食部とコムド状シリカの水分散液(固形分30%)100回転出とコムド状シリカの水分散液(固形分30%)100回転出とコムド状シリカの水分散液(固形分30%)100回転出とコムドボシー100名と超過されたものである。このバインダー100名と超過されたものである。このバイグダー100名と超過されたものである。このバイグダー100名と遊りブルングロビステルコール50名を加えて適時15年出たなように整着して。100回2のブルミ技に数符を減免した。100回2のブルミ技に発行を減

8

١

\

(\$ \$32001-96168 (P2001-96168A)

9

)

おいて、プラズマ処理後の試料には、処理前の試料に镊 **割されなかった8位が1.98を示すてi3+に帰属され** 定した。真空中、77K、暗黒下で倒定されたESRに

るシグナルが観閲された。即ち、参考例2の触媒 (プラ

[0050] 得られた光험棋コーティングを有するアル >板(鐙料用試料)を、ガラス製ペルジャー内に設置し フィルターを用いた場合を可視光照射とした。また650n た後、インプロパノールを反応器内に柱入して、所定繳 吸物平衡に違した後、所定時間照射を行った。反応ガス た。光段には、400mキセノンランプ(ケシオ母猫(株) スフィルター及び650m以上の熟線をカットするガラス 合を全光照射とした。 米内のアルデヒドを十分に排気し 型)を用い、かつ420nm以下の紫外線をカットするガラ ロ以上の税線をカットするガラスフィルターを用いた場 関 (1000ppm) の反応ガスとした。インプロパノールが は、ガスクロマトグラフィー (FID) で分析した。光照

プラズマ処理しない試料についても同様に数料にし、数 て扱に示した。下記会に示す結果から独称用数料は、可視光によってインプロパノールに対する高い光分解符 理のアナターゼ型二酸化チタン粉末(石原産業(株)製 ST-01)を用いて作成した쒈料を用いた)は、イン プロパノールに対する可視光による光分解特性は有さな 布した試料を用い同様の試験を行い結果を比較例1とし 性を有することが分かる。また、比較例1の試料 (未処 射役のアセトン徴度生成量を表1に示す。比較のため、 かった。

[0051]

(长) 阳争冷阳光	8	S
キセノンランプ (会光原財)	300pm	240000
キセノンランナ (可視光照射)	100ppm	Option .
	海路河 1	光数型1

光顔には300%キセノンランプを用い、日本分光型原射装 陸により半値幅20nmの単色光として、光を照射した。上 m)を1.6リットル/分の流遊で迎続的に供給し、反応出 ニター値の異報値からNO×の除去率を求めた。 結果を接 オゾンを用いた化学発光法により測定した。24時間のモ 英値例1で作製した資料用取料をパイレックスガラス製 2に示す。比餃のため、未処理のアナターゼ型二酸化チ ロにおけるNOの改度変化をモニターした。NOの改度は、 反応容器 (内径160mm、厚さ25mm) 内に設置した。 配反応容器に過度0%HHの模擬汚染空気 (NO:1.0p p (NO×の酸化活性測定) [0052] 東塩例2

NO 除去衛鹿(%)	27. 6	86.5	7.2	2.3	1.6
超定被极 (目)	360	430	470	520	570

[0054] [聚3]

ç

NO 砂水道(元)	38, 3	4.1	1.6	0	0
如定被投 (皿)	360	420	470	520	570

様に倒応した面積光 (01 s/Ti2p) も、1. 91

であった。さらに、この試料の1カ月後の面積比(01 s/Ti2p)にも変化はなかった。また、上記プラズ v 処理前の試料及び処理後の試料をX線回折試験に付し た結果、プラズマ処理の前及び後で、アナターゼ型二酸 化チタンに変化は見られなかった。また、上記プラズマ 処理前の試料及び処理後の試料のESRスペクトルを測

> 法する効果を有す [0055] 上記表2 に示す結果から、作毀した強料用 式萃(本路野のコーティング)は人気なくとも600mまで の可視光によって選案酸化物を

2

視光によって窒券酸化物を酸化除去する効果を殆ど示さ

[0058] 柳秋园2

0gを200mlの石英製反応管に収容した。この石英 アナターゼ型二酸化チタン粉末(60メッシュ以下)1 製反応管をプラズマ発生装置に接続し、米内を真空ポン プで排気した後、400Wの電磁故 (2.45GHz) 1トールとなるように導入した。 反応管内のアナターゼ なお、プラズを処理条は、ガスを導入せず、からポンプ での排気も断絶した状態で真空度が1トール上昇するの を反応管内のアナターゼ型二酸化チタン粉末に照射し、 て、H2ガス (流盘を30m1/分) を采内の圧力が約 型二酸化チタン粉末を供搾しながら30分間処理した。 テスラーコイルによってプラズマを強生させた。そし に40分を取した。

タン粉末(石原産数(株)製ST-01)を用いて作成

した並料(比較例2)を用いた試料の結果を扱3に示す。

[0053]

X線光電子分光法(XPS)により、チタンの2p電子 (531.7eV (O1s) の面積とを求めた。得られ [0057] 得られたアナターゼ型二酸化チタン粉末を 2) 及び464. 6eV (Ti2p1/2) の面積とチ また、この試料を1週間大気中に放置した後に上記と同 **タンと結合している酸茶の1。電子に帰属されるピーク** 尚、プラズマ処理しないアナターゼ型二酸化チタン粉末 た面根比 (O1s/Ti2p) は、1.91であった。 の面徴光 (O1s∕Ti2p) は、2.00だめりた。 に帝庭がためパーク(458. 8 o V (Ti2p3/

ることが分かる。一方、比較例2のコーティングは、可

ーティングによる超親水性効果を以下に検討した。テト れた光樹煤1.07gとエタノール29.88gと組水0.36gを協合 つ、コーティング格液を閲覧した。10コーティング格 **参考例 1 で得られた光勉媒を含有する本語明の透明なコ** とにより、テトラエトキシシランを加水分解と脱水稻重 合に付し、参考例1で得られた光勉媒粒子が無定形シリ カのパインダーで結婚された選明なコーティングを基板 校面に形成した(玫粕倒4)。 チタニアとシリカの田曲 **ラエトキシシラン (牡光紅版) 0.69gと参考例1 646**5 被をデッピング法によりガラス基板の装面に塗布した。 このガラス基板を約20分間約160℃の温度に保持するこ [0060] 実施例4 (超親水性) 比は約1であった。

[0061] 得られたガラス基板を数日取暗所に放置し るガラスフィルター及び650nm以上の黙線をカットする (株) 製) を用い、かつ450亩以下の紫外線をカットす ガラスフィルターを用いて、可視光を約1時間照針し た後、光顔には、400mキセノンランプ(ケシオロ機

16×6cm)に図毛を用いて塗布し、180℃で20分間気燥 **試料の比較のため、プラズマ処理を行なわない原料 (未 処理のアナターゼ型酸化チタン(石原菌葉(株)製ST−0** 盤布し作製した試料を同様の試験を行い結果を比較例3 させたものを試料とした。上配作製した防筋用試料は、 る、及び風外(海岸付近)に帰路する、3距類の方法で 1))を用い効料としコンクリート平板に刷毛を用いて 将大舘段大街中に韓路する、街大ツャワー中に韓路す それぞれ1年間故障した。故障前及び故障故の民料は、 外収検査 (汚れの母) で比較した。結果を投4に示す。

ナターゼ型二酸化チタンには見られない8位1.962

にアークが観覚された。また、いのアークは、白竪によ ズマ処理したアナターゼ型二酸化チタン)は、通常のア

毎年例 2 で得られたプラズマ処理したアナターゼ型酸化 チタン (石原産業 (株) 製ST-01) 50gを、実施例1と

[0058] 英施例3(防磁試験)

[0059]

製) 100g とイソプロピルアルコール60g を混合して蟄料とし、鶴装用コンクリート平板(J12 A 5304、15×

故無的

数数直接と同様 強強直後と阿袋

光敷配3

班施知3

同様のアルコキツシラン米/インダー (オキシモ (株)

として数4に示した。

留所したといろの。ためられ。一方、伊祉回1か毎の九 た光勉媒を、プラズマ処理を行なわない原料(未処理の た。照射役の基板設面の水との接触角を接触角設定器で 数の生成が掛しく数色や狙している ほとんど致行なり 故配後

に変えて、上配と同様にコーティングを有するガラス基 板(比較例4)を作製し、可視光照射数の接触角を測定 が観察されなかったのに対して、比較例4のガラス猛板 その結果、実鉱例4のガラス基板については装面に曇り した。その結果、接触角は約20°であった。実施倒4 及び比較例4のガラス基板について防軽性を呼価した。 アナターゼ型酸化チタン (石原磁盤 (株) 製ST-01) については投画に曇りが観察された。 [0062]

[発明の効果] 本発明によれば、可視光活性を有する光 勉媒有するコーティングを提供することができる。この コーティングを用いることで、個々の物品に光勉媒を付 **与することができ、また、物品の設面に超親水性や防**盘 性及び防汚性等を付与出来る。

レロントページの銘を

C09D 5/16 (51) Int. Cl. 7

概则配多

ᇤ

9

f-c2-t. (申執)

183/04 C09D 5/16

j

)

F ラーム(砂等) 40076 CA37 CA39 CA45 EB43 4G047 CA02 CB04 CCO3 CD03 CD07 4G069 AAG8 BA00 BA02A BA02B BA04A BA04B BA04B BA16A BA04A BA14A BA14B BA16A BA17 BA18 BA2A BA16A BA17 BA18 BA2A BA16A BA22B BA48A BB04A BB06A BC12A BC5A BC5A BC5A BC5A BD5A BE32A BC32B CA01 CA07 CA08 CA10 CA11 CA13 CD10 EA07 EB15Y EB19 EC22X EC27 ED02 FA03

4J002 CP031 DA038 DE096 DE136
DE186 DJ008 DJ017 FA087
FD017 FD146 FD186 FD196
FD208 GD00 GH01
4J038 DL021 DL031 HA216 HA436
HA446 KA04 PB05

:**)** .